

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer.

0 033 896
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81100582.6

(22) Anmeldetag: 28.01.81

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 1/68**, C 08 G 18/08,
C 08 G 18/83, C 08 G 85/00,
C 09 D 5/02, D 04 H 1/64,
C 08 F 8/34

(30) Priorität: 11.02.80 DE 3005036

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.08.81
Patentblatt 81/33

(72) Erfinder: **Lehner, August**, Wachenheimer Strasse 4,
D-6701 Roedersheim-Gronau (DE)
Erfinder: **Bueth, Ingolf, Dr.**, Seckenheimer
Strasse 11 - 13, D-6800 Mannheim (DE)
Erfinder: **Hell, Guenter, Dr.**, Dirmsteiner Weg 41,
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Lenz, Werner, Dr.**,
Heinrich-Baermann-Strasse 14, D-6702 Bad Duerkheim
(DE)
Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**, Weinheimer
Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB NL

(54) **Strahlungshärtbare wässrige Bindemitteldispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

(57) Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare, emulgatorfreie, wässrige Bindemitteldispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Diese Bindemitteldispersionen bestehen aus Wasser, einem darin dispergierten polymerisierbaren Bindemittel, das ein Thioätheraddukt eines polymerisierbaren Oligo- oder Polymeren ist, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 350, einen Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einen Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Oligo- bzw. Polymer aufweist, und enthält gegebenenfalls einen Photoinitiator.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wässrigen Überzugsmitteldispersionen eignen sich als Beschichtungsmittel für nichtmetallische und metallische Substrate.

Best Available Copy

EP 0 033 896 A1

Strahlungshärtbare wäßrige Bindemitteldispersionen,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare wäß-
5 rige Bindemitteldispersionen, die im wesentlichen aus Was-
ser und einem in Wasser dispergierten polymerisierbaren
Bindemittel bestehen und gegebenenfalls einen Photoinitia-
tor enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung. Diese emulgatorfreien anionischen Bindemittel-
10 dispersionen enthalten die anionische Gruppe über Schwefel-
brücken an das Polymere gebunden.

Wäßrige Systeme als umweltfreundliche Beschichtungsmittel
sind hinreichend bekannt. Auch wegen der ständig steigen-
15 den Lösungsmittelpreise gewinnt ihr Einsatz zunehmend an
Interesse. Konventionelle Wasserlacke haben jedoch den
Nachteil, daß vielfach schon bei Schichtdicken ab 30 μ m
Oberflächenstörungen durch Kochblasen auftreten. Eine wei-
tere Erhöhung der Schichtdicke um nur einige Mikrometer
20 läßt sich nur durch komplizierte Aufheizprogramme oder
durch Zusatz beträchtlicher Mengen an Cosolventien
(20 Gew.% und mehr) erzielen. Ersteres ist sehr zeitrau-
bend und kostenintensiv, letzteres bedeutet eine erneute
Umweltbelastung.

25 In der NL-PS 7 507 052 werden anionische wäßrige Emulsio-
nen beschrieben, die aus strahlungshärtbaren Lackbindemit-
teln durch Neutralisation von Carboxylgruppen mit Alkali-
laugen, Ammoniak oder Aminen hergestellt sind.

30 Kationische wäßrige Dispersionen werden in der
DE-OS 26 50 782 beschrieben. Diese Polymeren zeigen jedoch
eine Verdickerwirkung. Das bedingt eine Viskositätserhö-
hung oder bei gegebener Viskosität eine Erniedrigung des
35 Feststoffgehaltes.

└Ls/BL

Aus den Patentschriften NE-PS 67 149 79, BE-PS 709 564 und BE-PS 709 565 sind strahlungshärtbare wäßrige Emulsionspolymerisate bekannt. Emulsionspolymerisate sind jedoch auf Additionspolymere, beispielsweise Polyacrylate, beschränkt, wobei sogar aus Gründen der Wasserlöslichkeit von vornherein auf bestimmte Monomere verzichtet werden muß; Emulsionspolymerisate weisen bekanntermaßen sehr hohe Molekulargewichte auf, was sich nachteilig auf Verlauf sowie erreichbare Schichtdicke auswirkt.

10

In der deutschen Patentanmeldung P 28 53 921.1 werden strahlungshärtbare Bindemitteldispersionen beschrieben, bei denen Dispergierhilfsmittel notwendig sind. Da diese Dispergierhilfsmittel nicht einpolymerisieren, können sie in gewissen Fällen zu unerwünschten Nebeneffekten führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, emulgatorfreie, wäßrige Bindemittel aufzuzeigen, die sich auf einfache Weise vorteilhaft herstellen und verarbeiten lassen und sich auf verschiedenen Substraten zu kocherfreien, hochglänzenden, störungsfreien Überzügen sehr hoher Dicke aushärten lassen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, wäßrige Beschichtungsmittel mit hohem Festkörpergehalt aufzuzeigen, die bei der Härtung Polymere mit sehr unterschiedlichem Wasseraufnahmevermögen und definiertem Vernetzungsgrad ergeben.

Es wurde gefunden, daß diese Forderungen erfüllt werden können, wenn man Salze von Mercaptocarbonsäuren an einen Teil der Doppelbindungen eines strahlungshärtbaren Oligomeren oder Polymeren, das mindestens 2 C-C-Doppelbindungen pro Molekül besitzt, zu Thioätherverbindungen addiert, diese Verbindungen mit einem Carboxylgruppengehalt von

0,2 - 15 %, bezogen auf Oligo- bzw. Polymer, zur Herstellung von Dispersionen verwendet und die Beschichtungen nach dem Abdampfen des Wassers durch Bestrahlung härtet.

- 5 Auf diesem Wege kann über die Menge der ionischen Gruppen, die an das Polymere direkt addiert werden, der Vernetzungsgrad und die Hydrophilie des Polymeren eingestellt werden. Außerdem ist über den Gehalt an ionischen Gruppen die Teilchengröße der Dispersion steuerbar.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlungshärtbare, emulgatorfreie wäßrige Bindemitteldispersionen, im wesentlichen bestehend aus

- 15 (A) 5 bis 80 Gewichtsprozent Wasser,
(B) 95 bis 20 Gewichtsprozent eines in (A) dispergierten polymerisierbaren Bindemittels und
(C) 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), mindestens eines Photoinitiators,

20

- die dadurch gekennzeichnet sind, daß das polymerisierbare Bindemittel (B) ein Thioätheraddukt eines polymerisierbaren Oligo- oder Polymeren ist, das ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 350, einen Carboxylgruppengehalt
25 von 0,2 bis 15 % und einen Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Oligo- bzw. Polymer aufweist.

- Das polymerisierbare Bindemittel (B) wird im allgemeinen
30 durch Addition von Mercaptocarbonsäuren an nicht wasserlösliche polymerisierbare Oligo- oder Polymere, die mindestens zwei C-C-Doppelbindungen pro Molekül enthalten, erhalten.

35

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer wäßriger Bindemitteldispersionen, wobei eine Lösung der Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit Wasser gemischt und das inerte organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt wird, und gegebenenfalls Komponente (C) und andere Hilfs- und Zusatzstoffe der Lösung der Komponente (B) zugefügt werden oder das Wasser nach der destillativen Entfernung des interten organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zugefügt wird.

Auch die Verwendung dieser strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen für mittels UV-Strahlung oder beschleunigter Elektronen härtbare Überzugsmittel zur Beschichtung von metallischen und nichtmetallischen Substraten, wobei die Überzugsmittel gegebenenfalls zusätzlich Synergisten für die Komponente (C), Pigmente, Füllstoffe, lösliche Farbstoffe, weitere von Komponente (B) verschiedene Bindemittel und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel enthalten, sowie ihre Verwendung zur Verstärkung von Faservliesen, wobei die Härtung des Bindemittels durch UV-Strahlung oder beschleunigte Elektronen erfolgt, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bevorzugte strahlungshärtbare Oligo- oder Polymere sind polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyäther, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth)-acrylate sowie α, β -äthylenisch ungesättigte Acylreste enthaltende Acrylcopolymere.

Die Herstellung der Komponente (B) aus diesen strahlungshärtbaren Oligomeren oder Polymeren erfolgt durch Addition von Mercaptosäuren oder deren Salzen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei 0 - 120°C, vorzugsweise 20 - 80°C, an einen Teil der Doppelbindungen zu den entsprechenden carboxylgruppenhaltigen Thioätheraddukten.

Die gestellte Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen in sehr vorteilhafter Weise gelöst.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen sind praktisch frei von niedrigmolekularen, leichtsiedenden Monomeren, Cosolventien und Dispersierhilfsmitteln. Es können damit Beschichtungen auf verschiedenen Substraten hergestellt werden, die sich mittels UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen zu kocherfreien hochglänzenden, wasserfesten, störungsfreien Überzügen mit Schichtdicken bis über 100 µm aushärten lassen. Die Ver-
netzung durch Bestrahlung erfolgt nach vollständiger Verdampfung des Wassers bzw. bei Spritzapplikation zusätzlich nach vollständigem Entweichen der eingeschlossenen Luft.

Zu den einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen ist folgendes auszuführen:

(A) Die Komponente (A) ist Wasser, das in einer Konzentration von 5 - 80, vorzugsweise 20 - 80 Gew.%, vorliegt.

(B) Die Komponente (B) ist ein Thioätheraddukt mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,8, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 Mol pro 100 g Substanz an polymerisierbaren Doppelbindungen und einem mittleren Molekulargewicht von

mind. 350. Das dem Thioätheraddukt zugrundeliegende strahlungshärtbare Oligo- oder Prepolymer kann z.B. sein:

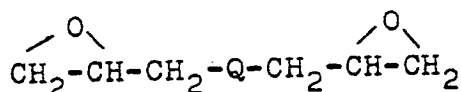
- 5 1. ein Polyester mit einer Säurezahl von höchstens
10 10 aus aliphatischen und/oder aromatischen Di-
 carbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure,
 Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelain-
 säure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure,
15 Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure,
 Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure bzw. deren
 veresterbaren Derivate, und mehrwertigen Alkoho-
 len, wie Äthylenglykol, Polyäthylenglykole,
 Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiol,
15 Hexandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-
 neopentylglykolester, Trimethylolpropan, Glyce-
 rin, Pentaerythrit und/oder Trishydroxyäthyliso-
 cyanurat sowie α, β -äthylenisch ungesättigten
 Monocarbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure,
20 Methacrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure und/oder
 Dicarbonsäurehalbester von Monoalkanolen, wie
 Malein-, Fumar- und Itakonsäurehalbester mit
 C₁- bis C₄-Monoalkoholen, wobei Acrylsäure und
 Methacrylsäure bevorzugt sind,
25 welcher nach den üblichen Verfahren in einem
 Schritt oder auch stufenweise hergestellt werden
 kann,
- 30 2. ein aliphatischer oder araliphatischer Polyäther,
 welcher durch Umsetzung von zwei- und/oder mehr-
 wertigen Alkoholen, wie sie auch unter 1) ge-
 nannt sind, mit verschiedenen Mengen an Äthylen-
 und/oder Propylenoxid erhalten wird und dessen
- 35

- 5 freie Hydroxylgruppe ganz oder teilweise mit
äthylenisch ungesättigten Alkoholen, beispiels-
weise Allylalkohol, Methallylalkohol, Crotylalko-
hol, Zimtalkohol, veräthert und/oder mit α, β -
-äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie
sie auch unter 1) genannt sind, verestert ist,
- 10 3. eine ungesättigte hydroxylgruppenhaltige Verbin-
dung, die durch Umsetzung eines Polyepoxids mit
durchschnittlich mindestens 2 Epoxidgruppen pro
Molekül, beispielsweise Polyglycidyläther mehr-
wertiger Alkohole, wie sie auch unter 1) genannt
sind, Polyglycidyläther mehrwertiger Phenole,
15 wie Bisphenol-A, Glycidylester mehrwertiger Car-
bonsäuren, wie sie auch unter 1) genannt sind,
andere Glycidylverbindungen, beispielsweise Tri-
glycidylisocyanurat, und/oder epoxidierte natür-
liche oder synthetische Öle, mit α, β -äthyle-
nisch ungesättigten Carbonsäuren, wie sie auch
20 unter 1) genannt sind, hergestellt werden kann,
- 25 4. ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes
Polyurethan, das aus aliphatischen und/oder aro-
matischen Polyisocyanaten, beispielsweise Tetra-
methylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat,
Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat,
Toluylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 4,4'-
-Diphenylätherdiisocyanat, gegebenenfalls daraus
hervorgehende Di- oder Trimere sowie deren Um-
30 setzungsprodukte mit untergeordneten Mengen was-
serstoffaktiver Verbindungen, wie z.B. mehrwer-
tigen Alkoholen, wie sie auch unter 1) genannt
sind, polyfunktionellen Aminen und/oder Amino-
alkoholen, durch Umsetzung mit hydroxylgruppen-
35 haltigen (Meth-)acrylsäureestern, wie Hydroxy-

äthyl(meth-)acrylat, Hydroxypropyl(meth-)acrylat und/oder Butandiolmono(meth-)acrylat, hergestellt werden kann,

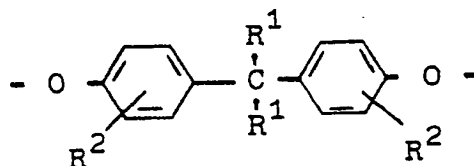
- 5 5. ein Polymeres, das durch Einführung von α,β -
 -äthylenisch ungesättigten Acrylestern, die sich
 beispielsweise von den unter 1) genannten β -
 -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren ab-
 leiten, in durch gewöhnliche Lösungspolymerisa-
10 tion hergestellte Acrylatcopolymere, Styrol/
 Acrylat-Copolymere oder dergleichen, mit einem
 Gehalt von mindestens 0,02 Mol Hydroxyl-,
 Carboxyl- und/oder Epoxygruppen pro 100 g Sub-
 stanz, erhalten werden kann,
- 15 6. ein Polyurethan (Harnstoff), das aus Polyiso-
 cyanaten, organischen Polyhydroxyverbindungen
 mit einem Molekulargewicht zwischen 400 und 5000,
 Acrylatdiolen mit Molekulargewichten zwischen
20 146 und 3000 und gegebenenfalls Diolen oder Tri-
 olen mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und
 400 bei einem NCO/OH-Verhältnis zwischen 0,5:1
 und 1,3:1 hergestellt wird.
- 25 Für die Herstellung der unter (6) genannten Polyure-
 thane eignen sich Acrylesterdiole mit Molekularge-
 wichten zwischen 146 und 3000, z.B. Reaktionsprodukte
 von Epoxidverbindungen mit polymerisierbaren olefi-
 nisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acryl-
30 und Methacrylsäure, wobei jeweils etwa auf jede
 Epoxidgruppe eine Carboxylgruppe kommt, sowie Reak-
 tionsprodukte von Dicarbonsäuren mit polymerisierbaren
 olefinisch ungesättigten Glycidylverbindungen, wie
 sie z.B. in der DE-OS 21 64 386 beschrieben sind.
- 35

Als ungesättigtes Acrylesterdiol eignen sich auch Um-
setzungsprodukte aus OH-Gruppen-tragenden Monoepoxi-
den wie Glycidol mit (Meth)-Acrylsäure. Geeignete
polymerisierbare Diole (Polyole) können z.B. aus
Epoxiden mit zwei endständigen Epoxidgruppen gemäß
der allgemeinen Formel



erhalten werden, in der Q ein zweibindiges Radikal be-
deutet, wie z.B.

-O- , $\text{-O-}(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O-})_n$ mit $n = 1-10$, wobei R^1 für Was-
serstoff oder Methyl steht, d.h. also ein von Äthy-
lenglykol oder Propylenglykol abgeleitetes Radikal,
ein $\text{-O-}(\text{CH}_2)_m\text{-O-Rest}$ mit $m = 1$ bis 10 oder wobei die-
ses Radikal von Polyäthylenglykol oder Polypropylen-
glykol herleitbar ist, oder Q für den Rest der allge-
meinen Formel



steht, wobei dieses Radikal von 4.4-Dihydroxydiphenyl-
methan, Bisphenol A oder kernsubstituierten Derivaten
dieser Verbindungen hergeleitet werden kann. Die Um-
setzung der Epoxidverbindungen mit Acryl- und/oder
Methacrylsäure sollten bei der späteren Umsetzung mit
Diisocyanaten weitgehend bifunktionell in Bezug auf
OH-Gruppen sein. Bei einer OH-Funktionalität > 3 be-
steht sonst die Gefahr der Vernetzung.

5

Die Umsetzung zwischen den Epoxidverbindungen und den polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Säuremonomeren ist eine ringöffnende Veresterung zwischen den Epoxidgruppen der Diepoxidverbindungen und den Carboxylgruppen der polymerisierbaren (Meth)acrylsäure, die etwa analog der DE-OS 21 64 386 in bekannter Weise ausgeführt werden kann.

10

Die vorgenannten Epoxidverbindungen und deren Umsetzungsprodukte können allein oder im Gemisch verwendet werden. Bevorzugt eignen sich Umsetzungsprodukte aus Bisphenol A-Diglycidyläther (z.B. [®]Epikote 828 der Fa. Shell) oder Glycidol mit Acryl- oder Methacrylsäure.

15

20

Die ungesättigten Polyurethane werden dann durch Umsetzen von Diisocyanaten mit den so erhaltenen (Meth-)acrylesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 146 bis 3000 (a), Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 5000 (b) und ggf. Kettenverlängerungsmitteln (c) in Lösung hergestellt.

25

30

Als für die Herstellung der unter (6) genannten Polyurethane geeignete organische Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten zwischen 400 und 5000, vorzugsweise zwischen 500 und 4000, sind im wesentlichen lineare Polyester, Polycarbonate, Polylactone (z.B. Polycaprolacton) und Polyäther zu nennen. Außer endständigen Hydroxylgruppen können derartige Verbindungen auch Carboxyl-, Amino- oder Mercaptogruppen enthalten.

35

Als Polyäther seien z.B. die Polymerisationsprodukte des Äthylenoxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids sowie ihre Misch- oder Ppropfpolymeri-

sationsprodukte sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben gewonnenen Kondensate oder die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen gewonnenen Produkte genannt.

5

Als geeignete Polyester sind z.B. Veresterungsprodukte von Adipinsäure mit C_2 - C_{10} -Alkandiolen oder Oxalkandiolen, als geeignete Polycarbonate z.B. Hexandiolpolycarbonate, zu nennen.

10

Als gegebenenfalls für die Herstellung der unter (6) genannten Polyurethane mitzuverwendende Diole, Diamine, Aminalkohole oder Triole mit Molekulargewichten zwischen 62 und 400 eignen sich entsprechende

15

Kettenverlängerungsmittel, wie die üblichen gesättigten oder ungesättigten Glykole, wie Äthylenglykol

20

oder Kondensate des Äthylenglykols, Butandiol, Propandiol-1.2, Propandiol-1.3, Neopentylglykol, Dioxäthoxyhydrochinon, Butendiol, Dioxäthylidian, mono- oder bisalkoxylierte aliphatische, cycloaliphatische aromatische oder heterocyclische primäre und sekundäre Amine, wie beispielsweise Äthanolamin, N-Methyläthanolamin, N-Butyläthanolamin, N-Oleyläthanolamin, N-Cyclohexylisopropanolamin, polyäthoxyliertes

25

N-Butyläthanolamin, die aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diamine, wie Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Benzidin, Diaminodiphenylmethan, die Isomeren des Phenylendiamins oder Hydrazin, Aminoalkohole, wie Äthanolamin,

30

Propanolamin oder Butanolamin. Mehrfunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin usw. sollten in weniger als 10 Äquivalent% verwendet werden.

35

Acrylesterdiol, organische Polyhydroxylverbindung und Kettenverlängerungsmittel werden im allgemeinen in Gewichtsmengen von 100 : (10 bis 400) : (0 bis 30), vorzugsweise 100 : (20 bis 300) : (1 bis 20) eingesetzt.

5

Bei der Wahl des Lösungsmittels ist zu beachten, daß bei der Herstellung der Polyurethanmasse kein Lösungsmittel verwendet wird, das unter den Reaktionsbedingungen mit Isocyanatgruppen reagierende funktionelle Gruppen besitzt. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann jedes beliebige Lösungsmittel eingesetzt werden, das mit der Polyurethanmasse und den Reaktionspartnern nicht in Reaktion tritt. Bevorzugte Lösungsmittel sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Äther, Ester oder Nitrile, wie z.B. Aceton, Methyläthylketon, Acetonitril, Äthylacetat, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran oder Dioxan. Selbstverständlich können auch Mischungen derartiger Lösungsmittel verwendet werden.

10

15

20

Die Herstellung der Polyurethan-Lösungen kann auf üblichen Wegen erfolgen, z.B.:

25

In Masse (im Kessel oder auf Bandanlagen).

Bei einer Synthese auf der Bandanlage werden die Ausgangsprodukte mittels einer Zahnradpumpe flüssig über einen Intensiv-Mischer auf ein langes Band gegeben, welches eine beheizte und gekühlte Zone besitzt. Nachdem das noch nicht ausreagierte PUR das Band verlassen hat, wird es bis zur Vollendung der Polyaddition in der Wärme gelagert und dann gelöst.

30

35

Einstufenreaktion in Lösung:

- Alle Reaktionsteilnehmer werden 20 bis 90%ig, vorwiegend 30 bis 70%ig, in Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß eingewogen und auf 20 bis 130°C, vorwiegend auf 30 bis 90°C erwärmt. Das Polymere ist fertig, wenn der gewünschte NCO-Wert erreicht ist (bei Überschuß an Isocyanat) oder wenn alle NCO-Gruppen abreagiert sind (bei Überschuß an H-aktiven Verbindungen);

10 Zweistufenreaktion in Lösung:

- Vorreaktion von Polyol und Diisocyanat wird in einem Teil des Lösungsmittels bei vorwiegend 30 bis 90°C durchgeführt, dann wird mit einem Diol und Triol die Kette verlängert. Die weitere Fahrweise entspricht der Einstufenreaktion.

- Die Herstellung kann mit Polyurethankatalysatoren, wie sie aus der Polyurethanchemie bekannt sind, beschleunigt werden. Gebräuchliche Katalysatoren sind z.B. metallorganische Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, tert.-Amine oder Triazine.

- Desgleichen eignen sich auch Gemische der unter (1) bis (6) genannten Oligo- und Polymeren (Präpolymeren).

25

- Die Herstellung der Komponente (B) aus den strahlungshärtbaren Oligo- oder Polymeren erfolgt dadurch, daß man diese mit mercaptogruppenhaltigen Carbonsäuren oder deren Salzen oder Gemischen davon zur Umsetzung bringt. Diese Reaktion wird bei 0 - 120°C, bevorzugt bei 20 - 100°C, durchgeführt. Sie kann durch Verrühren der reinen Komponenten oder in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton oder Tetrahydrofuran erfolgen.

35

Als Mercapto-carbon-säuren für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Carbonsäuren, die eine Mercaptogruppe tragen. Besonders geeignet sind Mercaptosäuren, bei denen die Mercaptogruppe in α - oder β -Stellung zur Säuregruppe steht. Die Mercaptosäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch oder aromatisch sein, z.B. Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure, Mercaptoisobuttersäure, Mercaptolinolsäure, Mercaptotrimethylelessigsäure, Mercaptocyclohexansäure, Mercaptophenylessigsäure, Mercaptobenzoessäure, Mercaptotoluylessäure, Mercaptochlorbenzoessäure. Ebenfalls geeignet sind Umsetzungsprodukte von Mercaptoäthanol mit Poly- oder Dicarbonsäureanhydriden, z.B. mit Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Trimellithsäureanhydrid, wenn dadurch die SH-Gruppe frei bleibt. Besonders bevorzugt ist Mercaptoessigsäure.

Zur Überführung der Mercaptocarbonsäuren in ihre Salzform geeignete Verbindungen sind z.B.:

20

1. organische Basen wie monofunktionelle primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Methylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Äthylamin, Tributylamin, Pyridin, Methyläthylamin, Diäthylmethylamin, Anilin, Toluidin, alkoxylierte Amine, wie z.B. Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Methyl-diäthanolamin, Oleyldiäthanolamin sowie polyfunktionelle Amine, bei denen die einzelnen Aminogruppen gegebenenfalls unterschiedliche Basizität aufweisen können, wie z.B. N,N-Dimethyläthylendiamin, α -Aminopyridin, N,N-Dimethylhydrazin, wobei Amine mit einem Siedepunkt von kleiner als 120°C wie z.B. Trimethylamin, Triäthylamin, bevorzugt sind;

35

2. anorganische Basen, basisch reagierende oder basenabspaltende Verbindungen wie Ammoniak, einwertige Metallhydroxide, -carbonate und -oxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid; bevorzugte Verbindungen sind Ammoniak, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid.

(C) Bei der Komponente (C) handelt es sich um die bei strahlungshärtbaren Lacken üblichen Photoinitiatoren, wie z.B. Benzophenon, Benzildimethylketal, Benzoinäther, andere aromatische Ketone, Anthrachinon, Thioxanthon bzw. deren Derivate, die in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteldispersionen in Mengen von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf B), enthalten sind.

Wenn die erfindungsgemäßen Bindemittel mittels UV-Strahlen gehärtet werden, können auch die bei strahlungshärtbaren Lacken üblichen Synergisten für die Komponente (C) mitverwendet werden. Diese Synergisten können in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen in Mengen bis 10 Gew.%, vorzugsweise bis 5 Gew.%, bezogen auf (B), enthalten sein. Bevorzugte Synergisten sind z.B. Methyldiäthanolamin und Triäthanolamin.

Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen auch in der Lacktechnologie übliche Pigmente und/oder Füllstoffe in Mengen bis 500 Gew.%, bezogen auf die Summe der Komponenten (B), zugefügt werden, wobei Rutil, Ruß, Talkum, Zinkoxid, Calciumcarbonat, verschiedene Eisenoxide oder organische Pigmente bevorzugt sind. Außerdem können auch andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe, wie Verlaufmittel, Netzmittel, Entschäumer, lösliche Farbstoffe, Neutralisationsmittel, zusätzliche unter B) nicht genannte Bindemittel, z.B. Aminoplastharze in untergeordneten Mengen, bezogen auf (B), in den erfin-

dungsgemäßen härtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen mitverwendet werden.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteldispersionen wird die Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst. Es kann auch die direkt von der Synthese her anfallende Lösung verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methyläthylketon, Propanole, Butanole, Äthylacetat, Butylacetat, Methylenchlorid, Xylole oder Toluol; bevorzugt sind Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Isopropanol und Isobutanol.
- 15 Diese Lösung wird anschließend gegebenenfalls mit der Komponente (C) und einem Synergisten für die Komponente (C) versetzt. Aus der resultierenden Mischung wird das organische Lösungsmittel unter starkem Rühren unter Normaldruck oder im Vakuum destillativ entfernt. Die entstehenden wäßrigen Dispersionen weisen Feststoffgehalte von 20 bis 95 Gew.% auf. Der Restlösungsmittelgehalt liegt unter 3 Gew.%, bevorzugt unter 0,1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der wäßrigen Bindemitteldispersion.
- 25 In besonderen Fällen können die 100%igen Komponenten (B), die eventuell bereits die Komponente (C) und Synergist enthalten, durch kräftiges Rühren auch direkt in Wasser eingearbeitet werden.
- 30 Die gegebenenfalls mitzuverwendende Komponente (C) sowie die Hilfsstoffe können selbstverständlich auch unter Anwendung von in der Lacktechnologie üblichen Methoden nachträglich in die fertigen Dispersionen eingearbeitet werden.

Die fertigen Lacke können zur Erzielung optimaler Verarbeitungsviskosität mit Wasser verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteldispersionen zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus. Sie sind praktisch frei von organischen Lösungsmitteln und lassen sich mit gutem Erfolg als Beschichtungsmittel für nichtmetallische und metallische Substrate, z.B. für Leder, Kunststoffe, Papier, Holz, Glas, Keramik sowie metallische Untergründe einsetzen, wobei nichtmetallische Untergründe bevorzugt sind. Mit den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen können in nur einem Arbeitsgang kochblasenfreie, hochglänzende Beschichtungen von über 100 µm Dicke erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen lassen sich vorteilhaft auch zur Verstärkung von Faservliesen einsetzen.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmittel erfolgt nach üblichen Methoden, wie durch Streichen, Rakeln, Spritzen, Walzen, Gießen oder Drucken. Zur Härtung werden die Überzüge im allgemeinen bis zu 30 min bei Temperaturen bis 100°C vorgeheizt und anschließend kurzzeitig einer UV- oder energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Hierzu werden die üblicherweise für die Härtung von Überzügen eingesetzten UV- bzw. Elektronenstrahlungsquellen verwendet, wie z.B. beschrieben in UV Curing: Science and Technology, Editor: S. Peter Pappas, Technology Marketing Corporation, Stamford, USA, 1978 und Atomic Radiation and Polymers, Charlesby, Pergamon Press, 1960.

Bei porösen Substraten, wie beispielsweise Leder, Papier, Holz, sind nur sehr kurze Vorheizzeiten erforderlich, da die Hauptmenge des Wassers von Untergrund aufgenommen wird; bisweilen kann auf Vorheizen ganz verzichtet werden.

5

Gegenüber konventionellen strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln weisen die erfindungsgemäßen Überzugsmittel u.a. auch den Vorteil auf, daß keine reaktiven Verdünner (Monomere) und Dispergierhilfsmittel benötigt werden.

10

Die resultierenden hochglänzenden, dicken Überzüge sind frei von Oberflächenstörungen, beständig gegen organische Lösungsmittel und weisen eine beachtliche Flexibilität, Kratz- und Knitterfestigkeit auf. Wie bei der Applikation als Klarlack deutlich wird, sind die erhaltenen Beschichtungen absolut trübungsfrei.

15

Als weitere Vorteile der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen sind ihre geringe Toxizität, ihre Umweltfreundlichkeit sowie ihre hohe Wirtschaftlichkeit zu erwähnen. Letzteres gilt insbesondere im Vergleich zu konventionellen Wasserlacken, die selbst zur Erzielung kocherfreier Schichtdicken von nur 60 μm komplizierte, zeitraubende Aufheizprogramme, hohe Einbrenntemperaturen (teilweise bis 200°C) sowie lange Härnungszeiten (mitunter über 30 min) erfordern. Nichtmetallische organische Substrate, wie Leder, Papier oder Holz, scheiden für konventionelle Wasserlacke aus diesem Grunde ohnehin aus. Diese Untergründe erweisen sich für die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmittel als besonders vorteilhaft. Mit den erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch metallische Untergründe mit gutem Erfolg lackiert werden. Hier kommt in erster Linie ein Einsatz für coil-coating wegen der Ebenheit der Substrate, der kurzen Vorheizzeiten, insbesondere im Falle

20

25

30

35

dünnere Schichten sowie der geringen Härtingszeit in Frage.
Im Gegensatz zu konventionellen strahlungshärtbaren Lacken,
die aufgrund ihres Monomergehaltes toxikologisch bedenk-
lich sein können, ist mit den erfindungsgemäßen strahlungs-
5 härtbaren wäßrigen Überzugsmitteln sogar ein Einsatz für
die Beschichtung von Lebensmittelbehältern denkbar.

Folgende Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher
charakterisieren, ohne diese einzuschränken.

10

Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn
nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1

15

160 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Butandiol-di-
glycidäther und 2 Mol Acrylsäure werden nach Zugabe von
25 Teilen 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat, 123 Teilen Tetra-
hydrofuran und 0,12 Teilen Dibutylzinndilaurat solange bei
20 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

Nun wird eine Mischung von 31,3 Teilen 80%iger Mercapto-
essigsäure, 27,4 Teilen Triäthylamin und 14,1 Teilen Aceton
zugegeben und nach fünfstündigem Rühren bei 60°C wird mit
25 1000 Teilen Wasser unter kräftigem Rühren dispergiert.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuumdestil-
lation verbleibt eine 67,9%ige, stabile Dispersion.

30 Beispiel 2

207 Teile eines Polycaprolactons mit der OH-Zahl 135,
18 Teile Butandiol 1,4, 170,3 Teile 4.4'-Dicyclohexyl-
methandiisocyanat und 177 Teile einer 68,9%igen acetoni-
35 schen Lösung von Epikote-828-diacrylat (= Umsetzungsprodukt

aus 1 Mol [®]Epikote 828 und 2 Mol Acrylsäure) werden mit Tetrahydrofuran auf 50 % verdünnt und nach Zugabe von 0,5 Teilen Dibutylzinnoctoat und 0,25 Teilen Dibutylzinn-
dilaurat solange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 %
5 beträgt.

Zu dieser Lösung wird dann eine Mischung von 34,5 Teilen 80%iger Mercaptoessigsäure, 30,3 Teilen Triäthylamin und 15,6 Teilen Aceton gegeben.

10 Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C wird der Ansatz mit 800 Teilen Wasser unter kräftigem Rühren dispergiert.

15 Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation verbleibt eine 39,5%ige, stabile Dispersion.

Beispiel 3

20 500 Teile eines Polyesters mit der OH-Zahl 56, bestehend aus Adipinsäure, Butandiol 1,4 und Glykol, 544 Teile einer 70%igen acetonischen Lösung von Epikote-828-diacrylat (vgl. Beispiel 2), 18 Teile Butandiol und 300 Teile
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden mit Tetrahydrofuran
25 auf 40 % verdünnt und nach Zugabe von 0,4 Teilen Dibutylzinndilaurat und 0,5 Teilen Dibutylzinnoctoat solange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

Zu dieser Lösung wird eine Mischung von 80,5 Teilen 80%iger
30 Mercaptoessigsäure, 70,7 Teilen Triäthamin und 36 Teilen Aceton gegeben.

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C wird der Ansatz unter kräftigem Rühren mit 1400 Teilen Wasser dis-
35 pergiert.

Nach der destillativen Abtrennung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man eine 39,1%ige stabile Dispersion.

Beispiel 4

5

500 Teile eines Polyesters mit der OH-Zahl 56, bestehend aus Adipinsäure, Butandiol 1,4 und Glykol, 544 Teile einer 68,9%igen acetonischen Lösung von Epikote-828-diacrylat (vgl. Beispiel 2), 18 Teile Butandiol 1,4 sowie 250 Teile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat werden mit Tetrahydrofuran auf 50 % verdünnt und nach Zugabe von 0,5 Teilen Dibutylzinn-octoat und 10 Tropfen Dibutylzinndilaurat solange bei 60°C gerührt, bis der NCO-Gehalt 0 % beträgt.

15

Zu dieser Lösung wird eine Mischung von 80,5 Teilen 80%iger Mercaptoessigsäure, 70,7 Teilen Triäthylamin und 36 Teilen Aceton gegeben.

20

Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C wird der Ansatz mit 1700 Teilen Wasser dispergiert.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum erhält man eine 44,7%ige stabile Dispersion.

25 Aufbereitung der Bestrahlungsproben:

In die wäßrigen Polymerdispersionen werden 3 Gew.% UV-Initiator (Darocur 1173 Firma Merk) eingebracht. Anschließend werden die Dispersionen mit einem 80,um-Kastenraker auf Weißblech aufgezogen und 5 Minuten bei 80°C getrocknet.

30

Bestrahlen der Proben:

Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min an einer Quecksilberhockdrucklampe (Leistungsaufnahme:

35

80 W/cm) im Abstand von 10 cm vorbeigeführt.

Alle Proben ergaben trockene und klebfreie vernetzte Lackfilme. Die Pendelhärten (nach König) der UV-gehärteten Überzüge, die aus den nach Beispiel 1 bis 4 hergestellten

5 Dispersionen erhalten wurden, sind folgende:

Beispiel 1: 35 (sec.)

" 2: 69 "

" 3: 32 "

10 " 4: 32 "

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare, emulgatorfreie wäßrige Bindemittel-
dispersionen, im wesentlichen bestehend aus

5

- (A) 5 bis 80 Gewichtsprozent Wasser,
(B) 95 bis 20 Gewichtsprozent eines in (A) disper-
gierten polymerisierbaren Bindemittels und
(C) 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), min-
destens eines Photoinitiators,

10

dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierbare Bin-
demittel (B) ein Thioätheraddukt eines polymerisier-
baren Oligo- oder Polymeren ist, das ein mittleres
Molekulargewicht von mindestens 350, einen Carboxyl-
gruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einen Gehalt von
0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindun-
gen pro 100 g Oligo- bzw. Polymer aufweist.

15

- 20 2. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das polymerisierbare Bindemittel (B)
durch Addition von Mercaptocarbonsäuren an nicht was-
serlösliche polymerisierbare Oligo- oder Polymere,
die mindestens zwei C-C-Doppelbindungen pro Molekül
enthalten, erhalten worden ist.

25

3. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß als nicht wasserlösliche Oligo-
oder Polymere zur Herstellung des polymerisierbaren
Bindemittels (B) durch Einführung von α,β -äthylenisch
ungesättigten Acylresten in ein Acrylatpolymer erhal-
tene Umsetzungsprodukte verwendet werden.

30

35

4. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligo- oder Polymeres zur Herstellung des polymerisierbaren Bindemittels (B) ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes Polyurethan(meth-)acrylat verwendet wird.
5. Bindemitteldispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbares Bindemittel (B) ein Thioätheraddukt mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 50 000, einem Carboxylgruppengehalt zwischen 0,5 und 10 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,5 Mol Doppelbindungen in 100 g Addukt verwendet wird, das durch Umsetzung eines gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltenden Urethanacrylats mit Mercapto-carbonsäuresalzen erhalten worden ist.
6. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Oligo- oder Polymere zur Herstellung des Bindemittels (B) polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit Säurezahlen von höchstens 10 verwendet werden.
7. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Oligo- oder Polymere zur Herstellung des Bindemittels (B) polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyäther verwendet werden.
8. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Oligo- oder Polymere zur Herstellung des Bindemittels (B) hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -äthylenisch

ungesättigten Carbonsäure verwendet werden.

- 5 9. Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer wäßri-
ger Bindemitteldispersionen nach einem der vorherge-
henden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine
Lösung der Komponente (B) in einem inerten organi-
schen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit
Wasser gemischt und das inerte organische Lösungsmit-
10 tel oder Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt
wird, wobei gegebenenfalls Komponente (C) und andere
Hilfs- und Zusatzstoffe der Lösung der Komponente (B)
zugefügt werden oder das Wasser nach der destillati-
ven Entfernung des inerten organischen Lösungsmittels
oder Lösungsmittelgemisches zugefügt wird.
- 15 10. Verwendung der strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemit-
teldispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che für mittels UV-Strahlung oder beschleunigter Elek-
tronen härtbare Überzugsmittel zur Beschichtung von
20 metallischen und nichtmetallischen Substraten, wobei
die Überzugsmittel gegebenenfalls zusätzlich Syner-
gisten für die Komponente (C), Pigmente, Füllstoffe,
lösliche Farbstoffe, weitere von Komponente (B) ver-
schiedene Bindemittel und andere in der Lacktechnolo-
25 gie übliche Hilfsmittel enthalten.
- 30 11. Verwendung der strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemit-
teldispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur
Verstärkung von Faservliesen, wobei die Härtung des
Bindemittels durch UV-Strahlung oder beschleunigte
Elektronen erfolgt.
- 35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0033896

EP 81 10 068

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Relevanz
A	FR - A - 1 284 015 (RHÔNE POULENC) * Seite 3, Zusammenfassung; Seite 2, linke Spalte, Absatz 5 *	1
A	GB - A - 1 072 658 (CHEM. WERKE HULS) * Seite 2, Patentanspruch 1; Seite 1, Zeilen 56-65 *	1
P, A	GB - A - 2 030 573 (DAINICHISEIKA COLOR) veröffentlicht am 10. April 1980 * Seite 6, Patentansprüche 1, 2 und 7 bis 9; Seiten 3 und 4; Beispiele 6 bis 8 *	1

Kategorie des Genannten Dokuments
G 03 C 1/68
C 08 G 18/08
C 08 G 18/83
C 08 G 85/00
C 09 D 5/02
D 04 H 1/64
C 03 F 2/34

Kategorie des Genannten Dokuments
G 03 C 1/68
C 08 G 18/08
C 08 G 18/83
C 08 G 85/00
C 09 D 5/02
C 08 F 299/06
C 08 F 299/04
C 08 G 18/67
C 08 G 63/76
C 08 F 8/34

Kategorie des Genannten Dokuments
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	8. April 1981	V. PUTMEIJER

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (U.S.S.O.)